

ガス貯蔵材料のモデル設計； 炭素系貯蔵材料でのゲートウェイシステム

(青学大理工) ○大極 光太、中田 恭子

【背景と目的】 フラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素系材料は水素や天然ガス等のガス貯蔵材料としての期待が大きいですが、いまだ決定版と言えるような報告はない。炭素系材料でガスを貯蔵させる場合、物理的吸着になると考えられる。そのためエネルギーコストをかけることなく常温・常圧に近い状態でガスの出し入れができるようになることが期待できるが、ガスをどのように吸着させ材料内にとどまらせるかが問題になる。図1に我々が提案するガスの吸収・放出を制御するゲートウェイシステムの概略図を示す。カーボンナノチューブ、またはそれに類似したカーボンケージのグラファイト型平面に空孔をあけ、その集合体を貯蔵材料とする。その空孔をガスが通過する時のエネルギー障壁を調整することにより、圧力や温度による吸収・放出を効率的に制御できるシステムが期待できる。本研究では、空孔の大きさやその空孔を通過する時のエネルギー障壁について量子化学計算により解析し、このゲートウェイシステムの可能性を検証した。

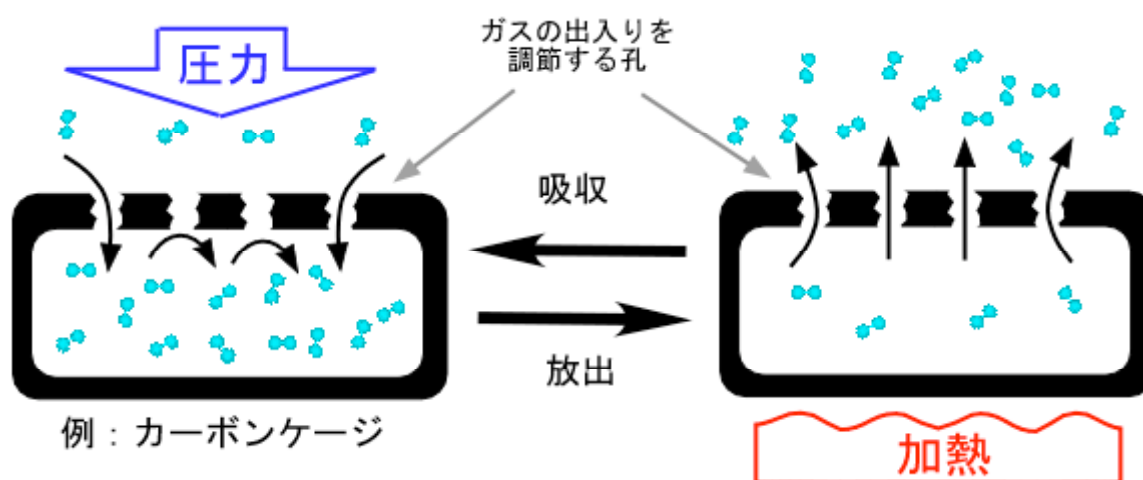


図1 炭素系貯蔵材料におけるゲートウェイシステムの概略図

【方法】 ガスには水素分子を選び、グラファイト型平面についてコロネン等のp共役系平面分子をモデルとして用いた。分子については HF/6-31G レベルで構造最適化を行い、その構造に対して HF/6-31++G(d,p)レベルでエネルギーの計算を行った。

【結果と考察】 モデル分子として $C_{42}H_{16}$ (ベンゼン環 14 個)、 $C_{54}H_{18}$ (ベンゼン環 19 個)、 $C_{66}H_{20}$ (ベンゼン環 24 個)を選んだ。ピリジンのように N 原子によって置換する方法 (N 置換型) と単純に C 原子を H 原子で置換する方法 (H 置換型) でグラファイト型平面に空孔部分を形成した。図 2 (a)に最適化した構造を示す ($C_{42}H_{16}$ 分子の H 置換型構造は空孔部分が小さすぎるため省略した)。すべての分子で平面の安定構造を持つことから、平面性を崩さ

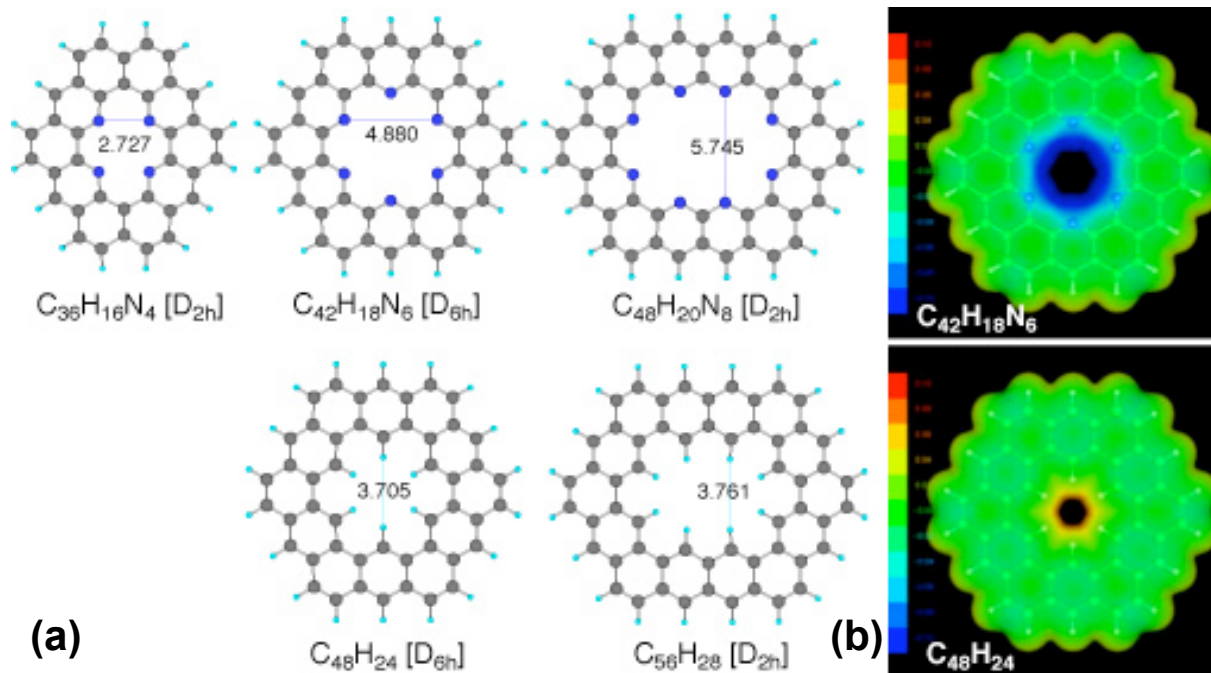


図2 $C_nH_mN_n$ と C_nH_m の最適化した構造と $C_{42}H_{18}N_6$ と $C_{48}H_{24}$ の静電ポテンシャル

ずにはグラファイト型面に空孔部分を取り込み、その大きさも調節可能であることがわかる。図2(b)に $C_{42}H_{18}N_6$ と $C_{48}H_{24}$ の静電ポテンシャルを示す。N 置換型ではクラウンエーテルのように窒素原子の孤立電子対が空孔側に向くことになり、H 置換型では CH 結合を空孔側に向ける。したがってその静電的性質は大きく異なることから、空孔を通過するときのエネルギー障壁も異なると予測できる。図3に分子平面に対して H_2 分子が垂直に空孔の中心を通り抜けるときのエネルギー変化を示す。N 置換型の場合、エネルギー障壁は 95.6($C_{36}H_{16}N_4$; 図3では省略)、9.4($C_{42}H_{18}N_6$), 3.0($C_{48}H_{20}N_8$) kcal/mol となり、空孔のサイズが大きくなるとともに下がる。H 置換型も 20.8($C_{48}H_{24}$), 4.9($C_{56}H_{28}$) kcal/mol と下がるが、その下がり方は N 置換型に比べて大きい。このことから CH 基に比べ C-N-C 基はエネルギー障壁を細かく調整するのに向いていることがわかる。空孔の環状部分は CH 基と C-N-C 基を混在させても平面構造になることが計算からわかっているので、これらの結果は空孔のサイズ、置換基を変えることによってエネルギー障壁の制御が可能であることを示している。

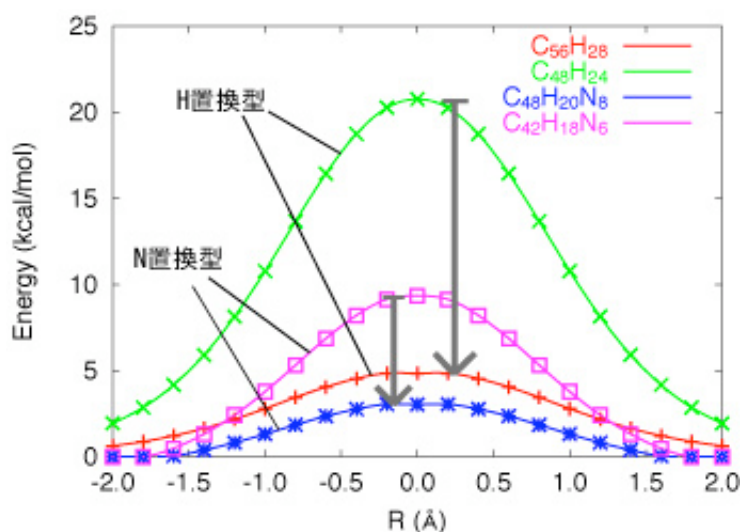


図3 H_2 分子が空孔部分を通過するときのエネルギー変化. 横軸は空孔中心と H_2 分子中心との距離 R.